

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-265876

(43)Date of publication of application : 06.10.1998

(51)Int.Cl.	C22C 14/00
	B21B 3/00
	C22F 1/18
	// C22F 1/00
	C22F 1/00
	C22F 1/00
	C22F 1/00
	C22F 1/00
	C22F 1/00

(21)Application number : 09-071249

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 25.03.1997

(72)Inventor : FUJII HIDEKI

(54) HOT ROLLED STRIP, HOT ROLLED PLATE OR HOT ROLLED BAR OF TI-FE-O-N TITANIUM ALLOY AND THESE PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the hot rolled strip, the hot rolled plate and the hot rolled bar with practicality having high ductility in the plate width direction and these production method.

SOLUTION: The hot rolled strip, the hot rolled plate and the hot rolled bar, which contain, by weight, 0.8-2.3 % Fe, ≤0.05% N and the balance essentially Ti, which have an oxygen equivalent value $Q=(O)+2.7(N)+0.1(Fe)$ in range of 0.35-1.00, an equiaxial α phase of 5-30% in volume and the balance of a mixing structure of a fine needle shaped α phase/ β phase, and which have tensile strength of ≥ 700 MPa in the longitudinal direction and tensile elongation of $\geq 10\%$ in the plate width direction, are obtained. These products are produced by which a titanium alloy slab of the above composition is heated to a temp. region of the β transformation point or lower, hot rolled, coiled to a coil, subjected to a first heat treatment consisting of heating/holding to and at a temp. or higher at which a volume ratio of α phase/ β phase of the alloy becomes 3:7 at an equilibrium state and cooling at a cooling rate of air cooling or slower, next a second heat treatment at $\geq 500^\circ$ C to a temp. or lower at which a volume ratio of α phase/ β phase of the alloy becomes 7:3 at an equilibrium state.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-265876

(43) 公開日 平成10年(1998)10月6日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 2 2 C 14/00

C 2 2 C 14/00

Z

B 2 1 B 3/00

B 2 1 B 3/00

K

C 2 2 F 1/18

C 2 2 F 1/18

H

// C 2 2 F 1/00

6 2 3

1/00

6 2 3

6 2 5

6 2 5

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-71249

(22) 出願日

平成9年(1997)3月25日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 藤井 秀樹

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式

会社技術開発本部内

(74) 代理人 弁理士 三浦 祐治 (外1名)

(54) 【発明の名称】 T i - F e - O - N 系チタン合金からなる熱延ストリップ、熱延板または熱延条およびこれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 板幅方向にも高い延性を有する、実用的な熱延ストリップ、熱延板または熱延条およびそれらの製造方法を提供する。

【解決手段】 0.8~2.3wt%のFe、0.05wt%以下の窒素を含有し、酸素等量値 $Q=(O)+2.7(N)+0.1(Fe)$ を0.35~1.00の範囲とし、体積比で5~30%の等軸 α 相と残部が微細な針状の α 相と β 相の混合組織として、長さ方向の引張強さが700MPa以上、板幅方向の引張伸びが10%以上の熱延ストリップ、熱延板または熱延条を得る。これらの製品は、 β 変態点以下の温度域に加熱し、熱間圧延し、コイル状に巻き取り、 β 変態点以下で当該合金の α 相と β 相の体積比が平衡状態にて3:7となる温度以上に加熱保持した後、空冷以上の冷却速度で冷却する第1の熱処理を行い、次いで500℃以上で当該合金の α 相と β 相の体積比が平衡状態で7:3となる温度以下で第2の熱処理を行うことによって製造される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 0.8～2.3wt%のFe、0.05wt%以下の窒素を含有し、酸素等量値 $Q=(O)+2.77(N)+0.1(Fe)$ が0.35～1.00の範囲にあり、残部が実質的にTiであって、かつ体積比で5～30%の等軸 α 相と残部が微細な針状の α 相と β 相の混合組織からなり、長さ方向の引張強さが700MPa以上、板幅方向の引張伸びが10%以上であることを特徴とするTi-Fe-O-N系チタン合金からなる熱延ストリップ、熱延板または熱延条。

【請求項2】 Ti-Fe-O-N系チタン合金の酸素等量値 Q が0.68～1.00であり、長さ方向の引張強さが900MPa以上であることを特徴とする請求項1記載のTi-Fe-O-N系チタン合金からなる熱延ストリップ、熱延板または熱延条。

【請求項3】 0.8～2.3wt%のFe、0.05wt%以下の窒素を含有し、酸素等量値 $Q=(O)+2.77(N)+0.1(Fe)$ が0.35～1.00の範囲にあり、残部が実質的にTiであるチタン合金のスラブを、当該合金の β 変態点以下の温度域に加熱し、熱間圧延し、コイル状に巻き取り、さらに、 β 変態点以下で当該合金の α 相と β 相の体積比が平衡状態にて3:7となる温度以上に3分以上の時間加熱保持した後、空冷以上の冷却速度で冷却する第1の熱処理を行い、次いで500℃以上で当該合金の α 相と β 相の体積比が平衡状態で7:3となる温度以下に20分以上保持する第2の熱処理を行うことを特徴とするTi-Fe-O-N系チタン合金からなる熱延ストリップ、熱延板または熱延条の製造方法。

【請求項4】 請求項3記載の製造方法において、第1の熱処理を連続焼鈍により行うことを特徴とするTi-Fe-O-N系チタン合金からなる熱延ストリップ、熱延板または熱延条の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は使用合金元素として、Fe、酸素、窒素を主要合金元素として含有するTi-Fe-O-N系高強度チタン合金からなる熱延ストリップ、熱延板または熱延条およびそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 Ti-6Al-4Vに代表される高強度 $\alpha+\beta$ 型チタン合金は軽量、高強度、高耐食性に加え、溶接性、超塑性、拡散接合性などの利用加工諸特性を有することから、宇宙・航空機産業を中心に広く使用されてきた。

【0003】 近年では、これらの特性をさらに活用すべく、ゴルフ用品をはじめとしたスポーツ用品にも多用されるようになってきており、さらに、自動車エンジン部品、土木建築用素材、各種工具類、深海やエネルギー開

発用途などいわゆる民生品分野への適用拡大も検討されている。

【0004】 しかし、 $\alpha+\beta$ 型チタン合金の著しく高い製造コストが、その適用拡大を妨げており、これら民生品分野への適用拡大のためには、安価なチタン合金の開発が求められていた。

【0005】 これら高強度 $\alpha+\beta$ 型チタン合金の製造コストが高い理由としては、(1)Vなどの高価な β 相安定化元素を使用していること、(2) α 相安定化元素および固溶強化元素として使用しているAlが、熱間での変形抵抗を著しく高めるため、加工しにくくなるとともに熱間加工性を損ねるため、割れなどの欠陥を生じ易くなること、の2点を挙げることができる。

【0006】 特に(2)は、主要製品である薄板を、生産性の高いストリップミルを用いて生産することを困難にしており、高製造コストの大きな原因となっていた。すなわち、高歪み速度、高圧下率のストリップ圧延を行うと、板幅端部に深い割れを生じ、材料歩留まりが低下する上に、巻き取ったストリップコイルを、連続酸洗ラインを通板したり、切断し切り板にする際に行う巻き戻し工程で、曲げ変形を受け、割れが進展しさらに歩留まりが低下し、極端な場合には、製造工程途中で破断してしまうことさえあった。

【0007】 したがって、これら合金のストリップ圧延は、試験的には行われているものの、工業的には確立されていない技術であった。そこで、これらチタン合金の薄板製品を製造するには、厚板圧延機を用いて数mmの厚さの板を製造し、これらを数枚～十数枚重ね合わせ、さらに全体をバックリングして厚板圧延機にて再度圧延し、最後に解体して薄板を取り出す、いわゆるバック圧延法が主として行われている。

【0008】 この方法では、生産性が低い厚板圧延ミルを用いているだけでなく、2度の圧延を必要とすること、バックリングや解体に著しいコストがかかるなど、全体の製造コストは著しく高いものになってしまうという問題点があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 一方、近年、低コストチタン合金が種々提案されているが、中でも、Ti-Fe-O-N系高強度チタン合金は、安価なFeを β 相安定化元素として採用し、さらに、熱間加工性を低下させるAlに替わって安価でかつ熱間での加工性を損なわない酸素や窒素を α 相安定化元素として採用していることから、鍛造材や厚板などでは、従来の $\alpha+\beta$ 型チタン合金に比べて相当な低コスト化が達成されている。

【0010】 このTi-Fe-O-N系高強度チタン合金は、高歪み速度で強加工を行っても、既存合金のように板幅端部に深い割れを生じ材料歩留まりを低下させたり、巻き取ったストリップコイルを巻き戻す際に、割れが進展するようなことはなく、製造工程上からは効率的

なストリップ圧延が可能である。

【0011】ところが、このTi-Fe-O-N系チタン合金は、ストリップ圧延のような一方向圧延を行うと、強烈な集合組織を生じ、その結果、極端な材質異方性が生じ、板の長さ方向の特性は優れるものの、板幅方向の延性が極端に乏しくなり、素材として使用できなくなってしまうという問題点があった。

【0012】本発明はこのような問題点に鑑み、低コストというTi-Fe-O-N系高強度合金の特徴を最大限に発揮させ、板幅方向にも高い延性を有する実用的な熱延ストリップ、熱延板または熱延条などの熱延製品を提供するものであり、またこれら製品の製造方法を提供するものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明は下記のとおりである。

【0014】(1) 0.8~2.3wt%のFe、0.05wt%以下の窒素を含有し、酸素等量値 $Q=(O)+2.77(N)+0.1(Fe)$ が0.35~1.00の範囲にあり、残部が実質的にTiであって、かつ体積比で5~30%の等軸 α 相と残部が微細な針状の α 相と β 相の混合組織からなり、長さ方向の引張強さが700MPa以上、板幅方向の引張伸びが10%以上であることを特徴とするTi-Fe-O-N系チタン合金からなる熱延ストリップ、熱延板または熱延条。

【0015】(2) Ti-Fe-O-N系チタン合金の酸素等量値が0.68~1.00であり、長さ方向の引張強さが900MPa以上であることを特徴とする前記(1)記載のTi-Fe-O-N系チタン合金からなる熱延ストリップ、熱延板または熱延条。

【0016】(3) 0.8~2.3wt%のFe、0.05wt%以下の窒素を含有し、酸素等量値 $Q=(O)+2.77(N)+0.1(Fe)$ が0.35~1.00の範囲にあり、残部が実質的にTiであるチタン合金のスラブを、当該合金の β 変態点以下の温度域に加熱し、熱間圧延し、コイル状に巻き取り、さらに、 β 変態点以下で当該合金の α 相と β 相の体積比が平衡状態にて3:7となる温度以上に3分以上の時間加熱保持した後、空冷以上の冷却速度で冷却する第1の熱処理を行い、次いで500℃以上で当該合金の α 相と β 相の体積比が平衡状態で7:3となる温度以下に20分以上保持する第2の熱処理を行うことを特徴とするTi-Fe-O-N系チタン合金からなる熱延ストリップ、熱延板または熱延条の製造方法。

【0017】(4) 前記(3)記載の製造方法において、第1の熱処理を連続焼鈍により行うことを特徴とするTi-Fe-O-N系チタン合金からなる熱延ストリップ、熱延板または熱延条の製造方法。

【0018】

【発明の実施の形態】一般に、 α 型や $\alpha+\beta$ 型チタン合

金を熱間加工すると、集合組織が形成することがよく知られている。なかでもトランスバース集合組織と呼ばれる集合組織が形成すると、板の長さ方向に対して、板幅方向の強度が高くなり、相反的に延性が低下する。

【0019】このトランスバース集合組織は、 α 型や $\alpha+\beta$ 型チタン合金の主相である α 相の結晶構造であるhcpのc軸が、板幅方向に倒れた集合組織であり、 β 変態点直上の温度から連続的に $\alpha+\beta$ 域にかけて圧延を行ったり、高温の $\alpha+\beta$ 域で圧延を行った場合に発達する集合組織である。

【0020】本発明者は、上記のTi-Fe-O-N系高強度チタン合金を、ストリップ圧延のような一方向圧延に供した場合に生成する集合組織について鋭意研究を重ねた結果、この合金のように酸素、窒素を添加した合金系は、Ti-6Al-4Vなど既存のAl含有チタン合金に比べて、上記トランスバース集合組織が著しく発達しやすく、そのためTi-Fe-O-N系チタン合金のストリップ圧延材は、既存のAl含有チタン合金に比べて、さらに強い材質異方性を有し、板幅方向への変形に際しては、ほとんど塑性変形能を持たず、そのため実用上支障を来すほどの低い延性となることを明らかにした。

【0021】本発明は、このような異方性を助長する集合組織を、Ti-Fe-O-N系高強度合金の冶金的特徴を活用した手法で軽減し、実用的な熱延製品ならびにその製造方法を提供するものである。

【0022】さて、異方性が軽減され、実用的なTi-Fe-O-N系高強度チタン合金熱延ストリップ、熱延板または熱延条は、0.8~2.3wt%のFe、0.05wt%以下の窒素を含有し、酸素等量値 $Q=(O)+2.77(N)+0.1(Fe)$ が0.35~1.00の範囲にあり、残部が実質的にTiであるTi-Fe-O-N系高強度チタン合金に、体積比で5~30%の等軸 α 相と残部が微細な針状の α 相と β 相の混合組織からなる金属組織を付与することにより達成される。もちろん、この組織は、残留歪み等の不安定要因のない安定な組織であることは言うまでもない。

【0023】その理由は下記の通りである。まず、ストリップ圧延後に圧延方向に延伸している α 相を、等軸化することにより、 α 相は、長さ方向と板幅方向に等しい形状となり、幾何学的観点から異方性が軽減される。さらに、この α 相は、異方性の最大の元凶であるトランスバース集合組織を有していることから、このトランスバース集合組織の割合を減じ、かわりに、等方的な材質特性を有する針状の α 相と β 相の混合組織の割合を増大させる。

【0024】この針状の α 相と β 相の混合組織は、粗大化すると延性が乏しくなるので微細であることが必要である。そして微細な組織を得るためには、体積比で5%以上の等軸組織を同時に配してやる必要がある。また、

等軸組織の体積比が30%を超えると、この組織の有するトランスバース集合組織の影響が強く残存し、板幅方向の延性は実用的な程度にまで向上せず、依然として低いままとなってしまう。このように、等軸 α 相の割合は5~30%の間とすることが重要である。

【0025】次に、Ti-Fe-O-N系高強度チタン合金のFeの含有量を0.8~2.3%に限定したのは、下記の理由による。Feは凝固偏析しやすい元素であり、2.3%を超えるFeを含有する合金では、凝固偏析が存在し、その部分では延性が低下するため、本発明の効果が十分達成できないからであり、0.8%未満のFeしか含まない合金では、後述するように、本発明の重要なポイントである等軸 α 相と、針状 α 相と β 相の混合組織の体積比を確実に制御することが極めて困難となり、実際的でなくなるからである。

【0026】そして、 $Q値=(O)+2.77(N)+0.1(Fe)$ を、0.35~1.00%としたのは次の理由による。Q値は合金の強度を示す指標であり、合金元素である、酸素、窒素、Feの強度に寄与する程度が、1:2.77:0.1であることを示している。

【0027】そして、Q値が0.35~1.00となるような合金は、700~1200MPa程度の引張強さを有する高強度合金である。Q値が0.35に満たないような合金では、強度が低いため、熱延ストリップの材質異方性は小さく、板幅方向の延性も実用に十分な値が元来確保されており、これを改善する必要はない。また、Q値が1.00を超えるような超高強度合金では、元来延性が低く、本発明をもってしても、板幅方向の延性は実用レベルには到達しない。

【0028】酸素等量値Qが0.68~1.00であるTi-Fe-O-N系高強度チタン合金は、Ti-Fe-O-N系チタン合金の中でも特に高強度であり、材質異方性が特に強く現れやすいため、本発明を適用した場合の効果が特に著しい。

【0029】また、窒素の含有量を0.05%以下としたのは、これを超えて窒素を添加すると、Tiと窒素の化合物が析出し、延性が低下するため、本発明をもってしても、板幅方向の延性が実用レベルに達しないからである。

【0030】さて、本発明(1)記載の熱延ストリップ、熱延板または熱延条は、以下の方法によって製造することができる。

【0031】本発明の熱延ストリップ、熱延板または熱延条を製造する方法は、まず、前記したような、0.8~2.3wt%のFe、0.05wt%以下の窒素を含有し、酸素等量値 $Q=(O)+2.77(N)+0.1(Fe)$ が0.35~1.00の範囲にあり、残部が実質的にTiであるチタン合金のスラブを、当該合金の β 変態点以下の温度域に加熱し、熱間圧延し、コイル状に巻き取る。この工程では、 β 変態点以下の $\alpha+\beta$ 二相温度域

にて高歪み速度で高圧下率の熱間圧延を行うことにより、 α 相および β 相の両方に高い歪みが蓄積される。

【0032】次に、 β 変態点以下で当該合金の α 相と β 相の体積比が平衡状態にて3:7となる温度以上に3分以上の時間加熱保持した後、空冷以上の冷却速度で冷却する第1の熱処理を行う。この工程では、 α 相が、先に付与された歪みを介して再結晶するとともに体積比30%以下となり、相対的に増えた β 相によって分断され、等軸化する。

【0033】一方、 β 相は70%以上の体積比となり、さらに、先に付与された歪みを介して再結晶する。そして空冷以上の冷却速度で冷却すると、この再結晶した β 相中には、強い異方性の元凶であるトランスバース集合組織を持たない、微細な針状の α 相が析出し、微細な針状 α 相と β 相の混合組織となる。

【0034】ここで、この第1の熱処理の温度を、 β 変態点以下で当該合金の α 相と β 相の体積比が平衡状態にて3:7となる温度以上としたのは、次の理由による。 β 変態点とは、平衡状態にて α 相の体積分率がゼロで、100% β 相となる温度であるが、実際に合金をこの温度にまで加熱すると、平衡状態となるには途方もなく長い時間を有するため、事実上は、5%程度の α 相が残存する。

【0035】したがって、 β 変態点以下で当該合金の α 相と β 相の体積比が平衡状態にて3:7となる温度以上で熱処理を行うと、等軸 α 相の割合を、所望の5~30%にすることができる。

【0036】また第1の熱処理の加熱保持時間を3分以上としたのは、これ未満の時間では、まだ変態が不十分で、所望の体積比の α 相と β 相の比率に達していないからである。加熱保持時間の上限については特に規定しないが、これは、板厚や板幅、コイル状で熱処理する場合コイルの径などの寸法によって適宜調節し、所望の体積比に十分達した時点で終了すれば良く、本発明はこれを制限するものではない。

【0037】また、冷却を空冷以上の冷却速度で行うこととしたのは、これより遅い冷却速度では、冷却中に所望の微細針状 α 相が析出せず、トランスバース集合組織を有する等軸 α 相が冷却中に再び成長し体積を増すことにより、せっかく5~30%に調節した等軸 α 相の割合が、最適範囲から逸脱してしまうからである。

【0038】さて、上記の第1熱処理の後には、次に、500℃以上で当該合金の α 相と β 相の体積比が平衡状態で7:3となる温度以下に20分以上保持する第2の熱処理を行う。この第2の熱処理の目的は、第1の熱処理で空冷以上の比較的速い冷却速度で冷却したため冷却中に歪みが生じており、これを消失させ、延性を向上させることである。

【0039】ここで、第2の熱処理の加熱温度を500℃以上で当該合金の α 相と β 相の体積比が平衡状態で

7:3となる温度以下としたのは、500℃以下の温度では、歪みの放出が不十分で安定な組織が得られず延性が低下するからであり、 α 相と β 相の体積比が平衡状態で7:3となる温度以下としたのは、これを超える温度域では、トランスバース集合組織を有する等軸 α 相が成長し、体積比を増し、再び異方性が強くなるからである。

【0040】また、加熱時間を20分以上としたのは、20分未満の時間では、歪みの放出が不十分で安定な組織が得られず延性が低下するからである。なお、熱処理時間の上限を特に規定しないが、これは、板厚や板幅などの寸法によって適宜調節し、歪みが十分開放された時点で終了すれば良く、本発明はこれを制限するものではない。

【0041】なお、上記の工程を適用するに際し、Ti-Fe-O-N系チタン合金のFe含有量が、0.8%以上であることが必要である。それは、0.8%未満のFeしか含有しない合金では、第1の熱処理の温度である β 変態点以下で、当該合金の α 相と β 相の体積比が平衡状態にて3:7となる温度以上の範囲がきわめて狭く、温度測定誤差やバラツキ等を勘案すると、この温度範囲での熱処理は工業的に困難な技術となるからである。

【0042】すなわち、本発明の方法は、0.8%以上のFeを含有し、第1の熱処理温度範囲が十分に広い、Ti-Fe-O-N系チタン合金でのみ効力を発揮するものであり、また、このような観点から、本発明は、合金の冶金的特徴をも十分に活かした発明とすることができる。

【0043】さて、上記の製造方法において、第1の熱処理は連続焼鈍により行うことが好ましい。これは、低コストというTi-Fe-O-N系高強度合金の特徴を最大限に活用するため、より効率的な連続焼鈍設備を用いて第1の熱処理を行うものである。

【0044】もちろん、連続焼鈍後、連続酸洗ラインのような脱スケールラインを連続的に通板することにより、さらに生産性が向上し低製造コストが達成できる。ただし、連続焼鈍を用いる場合、加熱保持時間には特に注意を払う必要がある。すなわち、本発明の効果を十分に得るためには、短時間の連続焼鈍と言えども、3分以上の時間加熱保持を確保する必要がある。

*

*【0045】本発明の熱延ストリップは、上述した方法によって製造するが、その熱延ストリップから切り出した熱延板または熱延条は、上記第2の熱処理終了後に切断を行い製造することができるが、途中の工程、すなわち、熱延終了後あるいは、第1の熱処理終了後に切断を行い、切り板(熱延板)、条の形で、第1および第2の熱処理、あるいは第2の熱処理のみを行うことも可能である。

【0046】特に、熱延板の製造方法では、第2の熱処理の前、すなわち熱延終了後あるいは、第1の熱処理終了後に切り板とし、最終の第2の熱処理を、板形状矯正処理と兼ねて実施することにより、効率的に、板幅方向にも高い延性を有し、平坦度の高い、実用的な熱延板を製造することができる。ここで、板形状矯正処理とは、板の上に重石を載せたり、真空吸引力を利用した方法により、クリープ矯正する方法をさしている。

【0047】また、熱延条を製造する際にも、熱間圧延終了後あるいは第1の熱処理終了後に、熱延ストリップコイルを板長さ方向にスリット切断し条とし、その後、残りの工程を実施することにより、第2の熱処理終了までに、切断時の加工歪みを除去することができ、板幅方向にも高い延性を有し、残留歪みの少ない、実用的な熱延条を効率的に製造することができる。

【0048】なお、本発明のチタン合金には、規定した量のFe、酸素、窒素を含む以外に、耐食性向上の目的のために、最高0.3%の白金族元素や、0.3%以下のNi、Crなどの不純物元素などを含有していてもかまわない。

【0049】

【実施例】以下に、実施例で本発明をさらに詳しく説明する。

(試験1)真空アーク2回溶解により、表1に示した組成のチタン合金を溶解し、鍛造によって1000mm幅×200mm厚のスラブとし、熱間ストリップ圧延機により板厚4mmに圧延し、コイル状に巻き取った。このストリップコイルを、通常チタン合金で行われる750℃×1時間(あとは空冷)の焼鈍を行い、長さ方向および板幅方向に引張試験片を切り出し、引張試験を行った。試験結果も同時に表1に示す。

【0050】

【表1】

試験 番号	組 成	酸素等 量:Q	β 変態点 ($^{\circ}\text{C}$)	スラブ加 熱温度 ($^{\circ}\text{C}$)	長さ方向の 引張強さ (MPa)	板幅方向の 引張強さ (MPa)	長さ方向の 引張伸び (%)	板幅方向の 引張伸び (%)	備 考
1	Ti-1.5%Fe -0.5%O-0.04%N	0.76	955	900	981	- *	22.0	2.1	比較例
2	Ti-0.7%Fe -0.5%O-0.04%N	0.68	970	900	940	- *	25.0	1.9	比較例
3	Ti-0.9%Fe -0.5%O-0.04%N	0.70	965	900	972	- *	22.3	2.3	比較例
4	Ti-1.0%Fe -0.2%O-0.01N	0.33	935	850	679	719	24.6	22.2	比較例
5	Ti-1.0%Fe -0.2%O-0.03%N	0.38	935	850	727	801	25.2	9.1	比較例
6	Ti-1.3%Fe -0.4%O-0.04%N	0.64	945	900	895	935	23.2	7.3	比較例

* 最高強度到達前に破断したため測定できず

【0051】試験番号1、2、3は酸素等量値(Q)が0.68以上の合金で、Ti-Fe-O-N系高強度チタン合金の中でも高強度の合金である。いずれの場合も、長さ方向には900MPa以上の高強度と15%以上の引張伸びが得られており、優れた引張特性を示しているが、板幅方向の引張伸びが5%にも満たない著しく低い値で、引張試験中に最高強度に達する前に早期破断してしまった。

【0052】試験番号5および6は、Qが0.35～0.68未満の合金で、Ti-Fe-O-N系高強度チタン合金の中では、比較的強度の低い部類の合金である。これらの合金も、長さ方向には、各々のQに相当する700～900MPaの比較的高い引張強度と、20%以上の高い引張伸びが得られているが、板幅方向の引張伸びは、Qが0.68以上の合金程ではないが、やはり低く、10%以下であった。

【0053】しかし、Qが0.35未満の試験番号4は、長さ方向と板幅方向の材質特性差はあまり大きくなく、板幅方向の引張伸びも20%以上と高い値であった。しかし、長さ方向の引張強さは700MPa未満であり、高強度合金といえるような合金ではなかった。

【0054】(試験2)試験1と全く同様の組成、工程 *

試験 番号	組 成	酸素等量 :Q	β 変態点 ($^{\circ}\text{C}$)	α 相と β 相の体 積比が3:7に なる温度($^{\circ}\text{C}$)	α 相と β 相の体 積比が7:3に なる温度($^{\circ}\text{C}$)	スラブ加 熱温度 ($^{\circ}\text{C}$)	第1の熱処理 温度、時間	第2の熱処理 温度、時間	備 考
7	Ti-1.5%Fe -0.5%O-0.04%N	0.76	955	875	755	900	900 $^{\circ}\text{C}$, 30分, 空冷	700 $^{\circ}\text{C}$, 1h, 空冷	本発明例
8	Ti-0.7%Fe -0.5%O-0.04%N	0.68	970	945	830	900	955 $^{\circ}\text{C}$, 30分, 空冷	700 $^{\circ}\text{C}$, 1h, 空冷	比較例
9	Ti-0.9%Fe -0.5%O-0.04%N	0.70	965	900	810	900	930 $^{\circ}\text{C}$, 30分, 空冷	700 $^{\circ}\text{C}$, 1h, 空冷	本発明例
10	Ti-1.0%Fe -0.2%O-0.01%N	0.33	935	875	780	850	900 $^{\circ}\text{C}$, 30分, 空冷	700 $^{\circ}\text{C}$, 1h, 空冷	比較例
11	Ti-1.0%Fe -0.2%O-0.03%N	0.38	935	875	785	850	900 $^{\circ}\text{C}$, 30分, 空冷	700 $^{\circ}\text{C}$, 1h, 空冷	本発明例
12	Ti-1.3%Fe -0.4%O-0.04%N	0.64	945	880	800	900	900 $^{\circ}\text{C}$, 30分, 空冷	700 $^{\circ}\text{C}$, 1h, 空冷	本発明例

【0058】

* で製造したストリップコイルを、焼鈍の代わりに、表2に示す第1の熱処理、第2の熱処理を行い、長さ方向および板幅方向の引張特性および等軸 α 相の体積率を調べた。その結果を表3に示す。ここで、熱処理は全て箱型の加熱炉を使用して行った。試験番号7～12の合金組成は、全て先に説明した試験番号1～6に対応するものである。

20 【0055】さて、表2および3において、本発明の実施例である試験番号7、9、11、12は、いずれも、等軸 α 相の比率が本発明で規定した5～30%の範囲にあり、残部は微細針状 α 相と β 相の混合組織であった。そして、これらは、いずれも長さ方向の引張強さが700MPa以上、板幅方向の引張伸びが10%以上の優れた特性のTi-Fe-O-N系高強度チタン合金熱延ストリップであった。

【0056】特に、Qが0.68以上の高強度の試験番号7、9は、試験番号1、3と比較すれば明らかのように、単純焼鈍では異方性が非常に強く板幅方向の引張伸びが3%にも満たなかったものが、これが10%以上にまで向上しており、特に本発明の効果が著しい。

【0057】

【表2】

【表3】

試験 番号	長さ方向の 引張強さ (MPa)	板幅方向の 引張強さ (MPa)	長さ方向の 引張伸び (%)	板幅方向の 引張伸び (%)	等軸α相の 体積比率 (%)	備 考
7	990	1063	21.0	12.0	21	本発明例
8	951	1013	10.8	8.5	3	比較例
9	982	1039	21.5	12.6	20	本発明例
10	691	720	23.9	20.2	22	比較例
11	743	809	24.7	17.2	21	本発明例
12	940	969	23.1	14.5	24	本発明例

【0059】これに対し、試験番号8は、Fe含有量が、本発明で規定した0.8%を下回る値であったため、表2に示したように、第1の熱処理の温度であるβ変態点以下で当該合金のα相とβ相の体積比が平衡状態にて3:7となる温度以上の適正な温度範囲がわずか25℃しかなく、温度測定誤差やバラツキ等のため、第1の熱処理温度が狙いからはずれてしまい、適正温度範囲を逸脱し、等軸α相の割合が5%未満となっていました。そのため、針状α相の割合が増え、しかもこれらが粗大化し、板幅方向の伸びが改善しないばかりか、長さ方向の伸びまで低下してしまいました。

【0060】また、試験番号10の合金は、表1の試験番号4に示したように、元来、強度が低いため、熱延ストリップの材質異質性は小さく、板幅方向の延性も実用に十分な値が単純焼鈍ですでに確保されており、これを改善するための本発明の適用はほとんど無意味であった。

【0061】(試験3)真空アーク2回溶解により、表4に示した組成のチタン合金を溶解し、試験2と同様に、鍛造スラブ製造、熱間ストリップ圧延による4mm厚のストリップコイル製造を行い、第1および第2の熱処理を実施、長さ方向および板幅方向の引張特性および等軸α相の体積率を調べた。その結果を表5に示す。ここで、熱処理は全て箱型の加熱炉を使用して行った。また、等軸α相以外の組織は、全て微細針状α相とβ相の*

*混合組織であった。

10 【0062】さて、表4および5において、本発明の実施例である試験番号14および16は、等軸α相の比率が本発明で規定した5~30%の範囲にあり、残部は微細針状α相とβ相の混合組織であった。そして、これらは、いずれも長さ方向の引張強さが900MPa以上、板幅方向の引張伸びが10%以上の優れた特性のTi-Fe-O-N系高強度チタン合金熱延ストリップであった。

【0063】これに対し、試験番号13、15、17は、いずれも板幅方向の引張伸びが10%未満の低い値であった。この理由は下記の通りである。試験番号13は、窒素の含有量が0.05%を超えて添加されたため、Tiと窒素の化合物が析出し延性が低下し、本発明をもってしても、板幅方向の延性が実用レベルに達しなかった。

【0064】試験番号15は、2.3%を超えてFeが添加されたため、凝固偏析が生じ、その部分で延性が低下した。試験番号17は、Qが1.00を超えており、このような超高強度合金では、元来延性が低く、本発明をもってしても、板幅方向の延性は実用レベルには到達しなかった。

【0065】

【表5】

試験 番号	長さ方向の 引張強さ (MPa)	板幅方向の 引張強さ (MPa)	長さ方向の 引張伸び (%)	板幅方向の 引張伸び (%)	等軸α相の 体積比率 (%)	備 考
13	1010	1085	20.1	8.8	25	比較例
14	1009	1084	20.0	12.0	20	本発明例
15	1021	1096	19.3	8.2	20	比較例
16	1055	1110	16.5	10.4	24	本発明例
17	1103	1202	13.8	6.5	19	比較例

【0066】

【表4】

試験 番号	組 成	酸素等量 : Q	β変態点 (℃)	α相とβ相の体 積比が3:7に なる温度(℃)	α相とβ相の体 積比が7:3に なる温度(℃)	スラブ加 熱温度 (℃)	第1の熱処理 温度(℃)	第2の熱処理 温度(℃)	備 考
13	Ti-1.5%Fe -0.5%O-0.6%N	0.82	960	880	760	900	900	700	比較例
14	Ti-2.1%Fe -0.5%O-0.04%N	0.82	945	865	735	900	900	700	本発明例
15	Ti-2.5%Fe -0.5%O-0.04%N	0.86	940	860	730	900	900	700	比較例
16	Ti-2.0%Fe -0.6%O-0.04%N	0.91	955	880	760	900	900	700	本発明例
17	Ti-2.0%Fe- 0.76%O-0.045%N	1.07	970	900	780	920	930	700	比較例

【0067】(試験4)試験番号1および試験番号7と同じ合金であるTi-1.5%Fe-0.50%O-0.04%Nを真空アーク溶解し、分塊圧延により900mm幅×200mm厚のスラブを製造し、熱間ストリップ圧延機により板厚4mmに圧延し、コイル状に巻き取った。β変態点は955℃、平衡状態でα相とβ相の体積比が3:7になる温度は875℃、同じく7:3になる温度は755℃である。

【0068】さらにこのストリップコイルに対し、第1および第2の熱処理を行い、長さ方向および板幅方向の引張特性および等軸α相の体積率を調べた。表6に、スラブ加熱温度、第1および第2の熱処理条件、引張特性、等軸α相の比率を示す。

【0069】なお、熱処理は、試験番号23および24以外は箱型の加熱炉を使用して行い、試験番号23および24は連続焼鈍設備を用いて実施した。また、等軸α相以外の組織は、試験番号18および21以外は全て微細針状α相とβ相の混合組織であった。試験番号18および21では、等軸α相以外の組織は、粗大なα相とβ相の混合組織であった。

【0070】さて、表6において、本発明例の試験番号19、20、23、25、28、29は、等軸α相の比率が本発明で規定した5~30%の範囲にあり、残部は微細針状α相とβ相の混合組織であった。そして、これらは、いずれも長さ方向の引張強さが900MPa以上、板幅方向の引張伸びが10%以上の優れた特性のTi-Fe-O-N系高強度チタン合金熱延ストリップであった。

【0071】特に、試験番号23は、第1の熱処理を連続焼鈍設備を用いて実施したもので、板幅方向にも高い延性を有する、実用的なTi-Fe-O-N系高強度チタン合金熱延ストリップが効率的に生産できた。

【0072】これに対し、試験番号18、21、22、24、26、31は、等軸α相の割合が5~30%を逸脱しており、板幅方向の引張伸びが10%に満たない低い値であった。この理由は下記の通りである。

【0073】試験番号18では、スラブの加熱温度がβ変態点を越えたため、α相およびβ相の両方に高い歪みが蓄積されず、次の第1の熱処理中に所望の体積比の等軸α相が生成しなかった。

【0074】試験番号21では、この第1の熱処理の温度がβ変態点を越えたため、ほとんど全てのα相がβ相に変換され、等軸α相の割合がわずか1%になってしまい、その後冷却中に粗大な針状α相が生成し、延性が低下した。

【0075】試験番号22では、第1の熱処理の温度が、α相とβ相の体積比が平衡状態にて3:7となる温度である875℃未満であったため、等軸α相の割合が30%を超え、トランスバース集合組織の影響が強く残存し、板幅方向の延性が低くなった。

【0076】試験番号24は、連続焼鈍設備を用いて第1の熱処理を行った例であるが、第1の熱処理の加熱保持時間が3分に満たなかったため、まだ変態が不十分で、所望の体積比のα相とβ相の比率に達せず、等軸α相の比率が高くなり、トランスバース集合組織の影響で板幅方向の延性が低くなった。

【0077】試験番号26は、第1の熱処理の冷却速度が、空冷よりも遅い炉冷であったため、冷却中に所望の微細針状α相が析出せず、等軸α相が冷却中に再び成長し体積を増し、その割合が30%を超え、トランスバース集合組織の影響で板幅方向の延性が低くなった。

【0078】試験番号31は、第2の熱処理の温度が、α相とβ相の体積比が平衡状態で7:3となる温度である755℃を超えたため、トランスバース集合組織を有する等軸α相が成長し、体積比を30%以上にまで増し、再び異方性が強くなり、板幅方向の延性が低下した。

【0079】また、試験番号27および30は、等軸α相の割合が5~30%の範囲内であったが、板幅方向の伸びが10%未満の低い値であった。この理由は下記の通りである。試験番号27では、第2の熱処理の温度が500℃未満であったため、先の第1の熱処理の冷却中に導入された歪みの放出が不十分で、安定な組織が得られず延性が低下した。

【0080】また、試験番号30では、第2の熱処理の加熱保持時間が20分未満であったため、先の第1の熱処理の冷却中に導入された歪みの放出が不十分で、安定な組織が得られず延性が低下した。

【0081】(試験5)試験4と同じく、真空アーク溶解、分塊圧延により製造したTi-1.5%Fe-0.5%O-0.04%Nの900mm幅×200mm厚のスラブを、900℃に加熱し、熱間ストリップ圧延機により板厚4mmに圧延し、コイル状に巻き取った。その後、表7に記した種々の工程にて、熱延板、熱延条を製造し、長さ方向および板幅方向の引張特性および等軸α相の体積率を調べた。その結果も併せて表7に示す。

【0082】表7において、試験番号32および34は、熱延終了後のストリップコイルを、各々、切り板、条に切断し、その後、第1および第2の熱処理に供し、各々、熱延板、熱延条を製造した例である。ここで、試験番号32では、第2の熱処理はクリープ矯正による平坦化処理を兼ねて実施した。

【0083】試験番号33および35は、熱延終了後、第1の熱処理を実施したストリップコイルを、各々、切り板、条に切断し、その後、第2の熱処理に供し、各々、熱延板、熱延条を製造した例である。ここで、試験番号34では、第2の熱処理はクリープ矯正による平坦化処理を兼ねて実施した。

【0084】表7の引張特性、等軸α相の体積比率の値に見られるように、このような方法で製造した熱延板、

熱延条は、ストリップコイルのまま最終の第2の熱処理まで実施した、表6の試験番号20あるいは23とほとんど同等の結果を示しており、最終熱処理終了後、切り板、条に切断しても、途中の工程で切断し、後の工程を、切り板、条の形で実施しても、板幅方向にも高い延性を有する実用的なTi-Fe-O-N系高強度チタン合金熱延板、熱延条を製造することができる。

【0085】むしろ、試験番号32～35の方法は、平坦度の高い熱延板あるいは切断時の加工歪みの除去された熱延条を効率的に製造できるという利点が発揮されて*10

*いる。

【0086】

【発明の効果】以上説明したように、本発明により、板幅方向にも高い延性を有する、実用的な熱延ストリップ、熱延板または熱延条などの熱延製品を提供でき、低コストというTi-Fe-O-N系高強度合金の特徴を最大限に発揮させることができる。

【0087】

【表6】

試験番号	加工熱温度	第1の熱処理温度、時間	第2の熱処理温度、時間	長さ方向の引張強さ(MPa)	板幅方向の引張強さ(MPa)	長さ方向の引張伸び(%)	板幅方向の引張伸び(%)	等軸α相の体積比率(%)	備考
18	970℃	900℃, 30分, 空冷	700℃, 1h, 空冷	980	1040	13.0	5.6	2	比較例
19	930℃	900℃, 30分, 空冷	700℃, 1h, 空冷	979	1039	20.0	11.5	20	本発明例
20	900℃	930℃, 30分, 空冷	700℃, 1h, 空冷	980	1022	19.2	13.2	8	本発明例
21	900℃	980℃, 30分, 空冷	700℃, 1h, 空冷	985	990	5.5	5.7	1	比較例
22	900℃	850℃, 30分, 空冷	700℃, 1h, 空冷	991	1062	21.1	7.9	35	比較例
23	900℃	900℃, 5分, 空冷 *	700℃, 1h, 空冷	982	1055	20.2	10.6	24	本発明例
24	900℃	900℃, 2分, 空冷 *	700℃, 1h, 空冷	992	1044	20.3	7.2	37	比較例
25	900℃	900℃, 30分, 水冷	700℃, 1h, 空冷	1001	1080	19.8	11.0	19	本発明例
26	900℃	900℃, 30分, 炉冷	700℃, 1h, 空冷	960	1019	19.5	5.2	63	比較例
27	900℃	900℃, 30分, 空冷	480℃, 4h, 空冷	993	1077	12.4	5.3	20	比較例
28	900℃	900℃, 30分, 空冷	520℃, 4h, 空冷	982	1030	20.0	10.6	20	本発明例
29	900℃	900℃, 30分, 空冷	730℃, 30分, 空冷	990	1055	21.2	11.9	21	本発明例
30	900℃	900℃, 30分, 空冷	730℃, 10分, 空冷	990	1080	13.7	8.1	23	比較例
31	900℃	900℃, 30分, 空冷	770℃, 30分, 空冷	985	1061	22.9	6.3	34	比較例

* 連続焼鈍

【0088】

【表7】

試験番号	熱延後の工程	長さ方向の引張強さ(MPa)	板幅方向の引張強さ(MPa)	長さ方向の引張伸び(%)	板幅方向の引張伸び(%)	等軸α相の体積比率(%)	備考
32	2m長さの切り板に切断, 930℃, 30分, 空冷の第1の熱処理, 700℃, 1h, 炉冷の第2の熱処理*	982	1020	20.0	13.0	8	本発明例
33	900℃, 5分, 空冷の第1の熱処理**, 2m長さの切り板に切断, 700℃, 1h, 炉冷の第2の熱処理*	985	1051	20.1	11.0	23	本発明例
34	300mm幅の条に切断, 930℃, 30分, 空冷の第1の熱処理, 700℃, 1h, 炉冷の第2の熱処理	980	1021	19.7	13.3	8	本発明例
35	900℃, 5分, 空冷の第1の熱処理**, 300mm幅の条に切断, 700℃, 1h, 炉冷の第2の熱処理	983	1048	20.3	11.2	22	本発明例

* クリープ矯正を兼ねる

** 連続焼鈍

【手続補正書】
【提出日】平成9年7月11日
【手続補正1】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0066
【補正方法】変更

【補正内容】
【0066】
【表4】

試験 番号	組 成	酸素等量 : Q	β変態点 (℃)	α相とβ相の体 積比が3:7に なる温度(℃)	α相とβ相の体 積比が7:3に なる温度(℃)	スラブ加 熱温度 (℃)	第1の熱処理 温度(℃)	第2の熱処理 温度(℃)	備 考
13	Ti-1.5%Fe -0.5%O-0.06%N	0.82	960	880	760	900	900	700	比較例
14	Ti-2.1%Fe -0.5%O-0.04%N	0.82	945	865	735	900	900	700	本発明例
15	Ti-2.5%Fe -0.5%O-0.04%N	0.86	940	860	730	900	900	700	比較例
16	Ti-2.0%Fe -0.6%O-0.04%N	0.91	955	880	760	900	900	700	本発明例
17	Ti-2.0%Fe- 0.75%O-0.045%N	1.07	970	900	780	920	930	700	比較例

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
C22F 1/00

識別記号
683
684
692
693

FI
C22F 1/00

683
684Z
692A
693B
693A